Über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze des Aluminiums

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

Max Gerber
Langnau i.E.

1943
Gerber-Buchdruck, Schwarzenburg

Über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze des Aluminiums

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

Max Gerber
Langnau i.E.

1943
Gerber-Buchdruck, Schwarzenburg

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen.

Bern, im Juni 1939.

Der Dekan:
Prof. Dr. *H. Greinacher.*

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für anorganische Chemie der Universität Bern unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Feitknecht für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen und die bereitwillige Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus „Helvetica chimica acta", Volumen XXV, S. 106—131, 1942

Der Nachdruck dieser Arbeit ist mir am 20. Juli 1943 in verdankenswerter Weise durch das Redaktionskomitee der „Helvetica chimica acta" gestattet worden.

MEINER LIEBEN MUTTER

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547621_0074

Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze II

von W. Feitknecht.

Über Mischfällungen aus Calcium-Aluminiumsalzlösungen

experimentell bearbeitet von M. Gerber.

(27. XII. 41.)

I. Einleitung.

1. Vor einiger Zeit haben *Feitknecht* und *Lotmar*[1]) gezeigt, dass beim Fällen von Lösungen von Zink- und Kobalt- oder Zink- und Nickelsalzlösungen mit Lauge charakteristische Doppelhydroxyde entstehen. Sie besitzen z. T. eine „Doppelschichtenstruktur", bei der Schichten von Nickel- bez. Kobalthydroxyd vom Bau wie bei den normalen Hydroxyden unterteilt sind von molekularen Schichten von amorphem Zinkhydroxyd. Die beiden Doppelhydroxyde sind nur mit stark fehlgeordnetem Gitter zu erhalten, indem die geordneten Hauptschichten parallel gegeneinander verschoben sind und u. U. auch keinen festen Abstand besitzen. Sie haben demnach eine ganz ähnliche Struktur wie die vor längerer Zeit hergestellten basischen Doppelsalze der gleichen Metalle[2]), bei denen bei entsprechender Herstellung Hauptschichten von Zinkhydroxyd unterteilt sind von Schichten von Kobalt- oder Nickelsalz, nur dass diese Verbindungen ein Gitter mit vollkommenerer Ordnung besitzen.

Derartige Doppelhydroxyde treten vereinzelt auch in der Natur auf, wie etwa der Pyroaurit $3\,Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $3\,H_2O$. Aus den Angaben von *Aminoff* und *Broome*[3]) ist zu schliessen, dass diesem Mineral ebenfalls eine Art Doppelschichtenstruktur zukommt.

[1]) Helv. **18**, 1369 (1935). [2]) *Feitknecht*, Helv. **16**, 427 (1933).
[3]) Kungl. Svenska Vetenshapsakad. Handl. **9**, Nr. 5, 23 (1931).

Von grösserer technischer Bedeutung sind die Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze von Calcium-Aluminium, die einen wichtigen Bestandteil der abgehärteten Portlandzemente und vor allem auch der Aluminatzemente bilden. Diese Verbindungen sind deshalb von den Zementchemikern sehr eingehend untersucht worden[1]).

Bei den Doppelhydroxyden liegen recht komplizierte Verhältnisse vor, indem sich Calcium- und Aluminiumhydroxyd in fünf verschiedenen Verhältnissen miteinander verbinden können[2]). Nebstdem treten bei den einzelnen Oxydverhältnissen noch verschiedene Hydratstufen auf und zudem gelegentlich auch Polymorphie. Im ganzen sind etwa fünfzehn verschiedene Calcium-Aluminathydrate beschrieben worden. Da für diese Verbindungen in den älteren Arbeiten ausschliesslich Bruttoformeln der Art x CaO, Al_2O_3, y H_2O verwendet wurden, werden sie ganz allgemein nach der Anzahl der Formelgewichte CaO, die auf ein Formelgewicht Al_2O_3 kommen, bezeichnet, also als Mono, Di... bis Pentacalcium-Aluminathydrate.

2. *Forsén* und *Mylius*[3]) haben diese Verbindungen als Salze der Hydroxokomplexe $[Al(OH)_4]'$ bez. $[Al(OH)_6]'''$ im Sinne der *Werner*'schen Komplextheorie zu deuten versucht. *Brandenberger*[4]) hat dagegen darauf hingewiesen, dass es sich bei ihnen im allgemeinen um Krystallverbindungen II. Art oder Festkörperverbindungen handelt, auf die die *Werner*'schen Vorstellungen nicht ohne weiteres übertragen werden können, da sie als solche nur im festen Zustande existieren und sich in ihnen keine einzelnen Gruppen oder Ionen abgrenzen lassen.

Für eine dieser Verbindungen, das kubische Tricalciumaluminathexahydrat mit der Bruttoformel 3 CaO, Al_2O_3, 6 H_2O, konnte *Brandenberger* nachweisen, dass eine Struktur vorliegt, bei der zwischen Polyeder von $[Al(OH)_6]'''$ die positiven Calciumionen eingelagert sind, dass die Konstitution dieser Verbindung also durchaus der *Forsén*'schen Vorstellung entspricht und als $Ca_3[Al(OH)_6]_2$ formuliert werden kann.

Die Grosszahl der übrigen Calcium-Aluminathydrate lassen sich auf die allgemeine Formel m $Ca(OH)_2$, n $Al(OH)_3$, p H_2O bringen. Sie haben einen hexagonalen extrem tafeligen Habitus und geben sehr ähnliche Röntgendiagramme. *Brandenberger* nimmt für sie einen Aufbau an, bei dem Schichten von $Ca(OH)_2$ und $Al(OH)_3$ in wechselndem Verhältnis zusammengelagert sind. Sie besitzen demnach eine Konstitution wie die eingangs erwähnten Doppelhydroxyde mit Doppel- evtl. auch Mehrfachschichtengitter.

---

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung der Literatur findet sich in *Gmelin*'s Handbuch, 8. Aufl. **35**, 554—76; vgl. ferner Proc. of the Symp. on the Chem. of Cements, Stockholm 1938, im folgenden zitiert als „Symp.".

[2]) *G. Assarson*, Sveriges Geol. Undersökung, Ser. C, **1936**, No. 399.

[3]) Fin. Kem. Med. **1931**, No. 1.

[4]) Schweiz. Min. Petr. Mitt. **13**, 1933; Schweiz. Archiv **2**, 45 (1936).

Vor einiger Zeit haben *Tilley* und *Megaw*[1]) die Struktur eines natürlich vorkommenden Calcium-Aluminathydrats bestimmt, das sie als Hydrocalumit bezeichneten, und das die Zusammensetzung 4 CaO, Al_2O_3, 12 H_2O besitzt, also einem Tetracalciumaluminat entspricht; es kann auch formuliert werden 2 $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$, 2½ H_2O. Die Verbindung ist monoklin pseudohexagonal. Die angegebene Struktur kann kurz wie folgt beschrieben werden. Schichten von Calciumhydroxyd von ähnlichem hexagonalem Bau wie beim reinen Calciumhydroxyd, bei denen aber jede dritte Calciumhydroxydmolekel durch eine Wassermolekel ersetzt ist, sind unterteilt von Schichten von Aluminiumhydroxyd, die noch die restlichen 1½ Molekeln Wasser enthalten. Die Schichten sind parallel gegeneinander verschoben, so dass eine monokline Struktur entsteht. Diese Struktur lässt sich also ebenfalls als Doppelschichtengitter interpretieren. *Bessey*[2]) hat gezeigt, dass sich der Strukturvorschlag von *Tilley* und *Megaw* auf das Dicalcium-Aluminathydrat übertragen lässt. Er nimmt an, dass sich durch Einbau von weiterem Aluminiumhydroxyd in die Zwischenschicht der Abstand der Calciumionenschicht um rund 3 Å erhöht.

Die basischen Doppelsalze von Aluminium und Calcium sind ebenfalls sehr eingehend untersucht worden. Eine Zusammenstellung der bis jetzt gefundenen und näher beschriebenen Verbindungen hat *Jones*[3]) in dem erwähnten Symposium gegeben. Es gibt zwei Reihen solcher Doppelsalze, die auf folgende Bruttoformeln gebracht werden können:

I. 3 CaO, Al_2O_3, 3 CaX_2, m H_2O bzw. 3 CaO, Al_2O_3, 3 CaY, n H_2O
II. 3 CaO, Al_2O_3, 1 CaX_2, m H_2O bzw. 3 CaO, Al_2O_3, 1 CaY, n H_2O,

wobei X ein einwertiges, Y ein zweiwertiges Ion ist. Im ganzen sind 21 verschiedener solcher Doppelsalze beschrieben worden.

Forsén und *Mylius*[4]) fassen sie als Doppelverbindung von Calciumsalz mit Calciumaluminat auf und setzen sie in Parallele mit entsprechenden Phosphaten wie dem Chlorwagnerit. *Brandenberger*[5]) dagegen nimmt als Bauplan für diese Verbindungen „einen Wechsel von Calciumhydroxydschichten oder Kombinationen solcher und Calciumsalzschichten", also eine Doppel- oder Mehrfachschichtenstruktur an. *Bessey*[6]) schliesslich fasst sie als Tetracalcium-Aluminathydrate auf, bei denen Säureanionen an die Stelle von Hydroxylgruppen treten, wahrscheinlich durch Einlagerung in die Calciumhydroxydschicht.

3. Die Calcium-Aluminathydrate wurden am häufigsten hergestellt durch Hydratisieren der Doppeloxyde, durch Auflösen von Aluminiummetall in Kalkwasser oder durch Umsetzen von Kalium-

[1]) Min. Mag **23**, 607 (1934).
[2]) Symp. S. 169.
[3]) Symp. S. 231.
[4]) l. c.
[5]) l. c.
[6]) Symp. S. 169.

aluminat mit Kalkwasser[1]). Besonders *Assarson*[2]) hat darauf hingewiesen, dass aus den Calcium-Aluminatlösungen, die beim Versetzen von Calcium-Aluminiumoxyden mit Wasser entstehen, sich die Doppelhydroxyde in komplizierter Krystallisationsfolge neben- und nacheinander ausscheiden und häufig mehrere Verbindungen zusammen auftreten. Einfacher scheinen die Verhältnisse bei der Umsetzung von Kaliumaluminat mit Kalkwasser zu sein. Bei dieser Darstellungsmethode hat *Mylius*[3]) die Bedingungen für die Entstehung einer Reihe von bestimmten einheitlichen Verbindungen festgelegt.

Bei der grossen Mannigfaltigkeit von Verbindungen erscheint es wünschenswert, die Gleichgewichtsbedingungen zu kennen. Es sind auch viele Versuche in dieser Richtung unternommen worden[1]). Auf Grund besonders sorgfältiger Untersuchungen kommen *Lea* und *Bessey* zum Schluss, dass im System Aluminiumoxyd/Calciumoxyd/Wasser neben den einfachen Hydroxyden nur das cubische Tricalcium-Aluminathydrat eine stabile feste Phase bildet, evtl. in einem sehr begrenzten Konzentrationsgebiet noch die Verbindung 4 CaO, Al_2O_3, 13 H_2O, alle übrigen Aluminate sind unter wässeriger Lösung stets nur metastabil. Die Schwierigkeiten, die sich einer Ermittlung ihrer Löslichkeit in Calciumhydroxydlösung entgegenstellen, hat besonders *Assarson*[4]) betont, indem er auf die grosse Trägheit hinwies, mit der sich in diesen Systemen Gleichgewichte einstellen. Die Verhältnisse liegen sehr ähnlich wie sie häufig bei basischen Salzen, vor allem etwa den basischen Nickelsalzen[5]) angetroffen worden sind.

Hier wie dort ist der Grund für die grosse Reaktionsträgheit wohl darin zu suchen, dass Festkörperverbindungen vorliegen, die gelöst eine andere Konstitution besitzen, sich bei der Ausscheidung demnach erst chemisch bilden müssen. Die Herstellung einzelner reiner Verbindungen wird demnach zu einem Problem der Reaktionskinetik und nicht der Gleichgewichtslehre.

Die Gewinnung eines Einblicks in den Mechanismus der Bildung dieser Verbindungen setzt die Kenntnisse der Konstitution der Lösungen voraus. Durch Messungen des p_H und der elektrischen Leitfähigkeit ist vor allem *Assarson*[6]) zu bestimmten Aussagen über die Art der Ionen in Calcium-Aluminatlösungen gelangt. Die Versuchsergebnisse lassen sich deuten unter der Annahme, dass die Lösungen im wesentlichen Calciummonoaluminat neben freiem Calciumhydroxyd enthalten. Der sich unter dieser Voraussetzung ergebende Dis-

[1]) Vgl. *Bessey*, Symp. 178.
[2]) Sver. Geol. Unders. Ser. C **1936**, No. 399.
[3]) Acta Acad. Aboe. Math. Phys. VII, 3 (1933).
[4]) l. c.
[5]) *Feitknecht* und *Collet*, Helv. **22**, 1428 und 1444 (1939); **23**, 180 (1940).
[6]) l. c.

soziationsgrad des Calciumaluminats hängt stark von der Herstellung und dem Gehalt der Lösung an Calciumhydroxyd ab, was zu der Annahme führt, dass das Calciumaluminat oder das Alumination in verschiedener Weise assoziiert sein kann. Zusammenhänge zwischen Konstitution der Lösung und Ausscheidungsmechanismus ergeben sich noch keine.

Für die basischen Doppelsalze hat *Mylius*[1]) ein allgemeines Verfahren zur Herstellung angegeben, das darin besteht, dass Aluminiumsalz mit Kalkwasser umgesetzt wird. Wegen der geringen Löslichkeit des Calciumhydroxyds werden bei dieser Darstellungsweise grosse Flüssigkeitsmengen benötigt.

4. Die vorliegende sowie die nachfolgende Arbeit verfolgten vor allem den Zweck, den Zusammenhang zwischen den Calcium-Aluminiumdoppelhydroxyden und den Doppelhydroxyden anderer Metalle, sowie zwischen Doppelhydroxyden und basischen Doppelsalzen abzuklären.

Bei früheren Arbeiten haben wir mit Erfolg diese Verbindungen so hergestellt, dass wir gemischte Salzlösungen mit Lauge fällten. Die zuerst entstehenden Fällungen erweisen sich häufig sehr reaktionsfähig und wandeln sich u. U. in Verbindungen um, die auf anderem Wege nicht oder nur schwierig zu erhalten sind. Es schien uns deshalb wünschenswert, die Methode auch auf die Gewinnung der Calcium-Aluminiumdoppelhydroxyde anzuwenden und zu versuchen, ob nicht durch Variation des Mischungsverhältnisses und anderer Versuchsbedingungen die verschiedenen Krystallarten in grössern Mengen leicht und rein hergestellt werden können.

Diese Vermutung hat sich allerdings als unrichtig erwiesen, da beim Fällen von Calcium-Aluminiumsalzlösungen mit Lauge meistens nicht reine Doppelhydroxyde entstehen, sondern basische Doppelsalze mit z. T. allerdings sehr geringem Gehalt an Fremdanionen. Durch röntgenographische und analytische Untersuchung der Fällungsprodukte, sowie durch potentiometrische Verfolgung der Fällung haben wir einigen Einblick in den Mechanismus der Niederschlagsbildung in derartigen gemischten Lösungen gewonnen. Ferner gelangten wir auf Grund unserer Versuche zu einer Vorstellung über die Konstitution der basischen Doppelsalze, die von derjenigen von *Brandenberger* und von *Bessey* etwas abweicht. Zwar wird die Struktur dieser Verbindungen erst durch eine eingehende röntgenographische Untersuchung an Einzelkrystallen ganz aufgeklärt werden können. Bis dahin leisten aber auch allgemeine Vorstellungen über die Konstitution, wie sie in ähnlicher Weise auch bei einfachen Hydroxysalzen gewonnen wurden, gute Dienste.

[1]) l. c.

II. Fällung und Alterung der reinen Hydroxyde von Aluminium und Calcium.

Um geeignete Versuchsbedingungen wählen zu können, war es notwendig, sich zuerst über das Verhalten von reinen Aluminium- und Calciumsalzlösungen beim Fällen mit Natronlauge und über das Altern der Hydroxydniederschläge zu orientieren. Wir wählten für unsere Versuche fast ausschliesslich die Chloride.

1. Bekanntlich sind die Verhältnisse beim Fällen von Aluminiumchloridlösung und beim Altern von Aluminiumhydroxyd sehr verwickelt und stark von den äussern Bedingungen abhängig. Versetzt man Aluminiumchloridlösung rasch mit Lauge, so fällt alles Aluminium als Hydroxyd aus und beim Endpunkt der Fällung springt das p_H von 4 auf ca. 10[1]). Fällt man aber langsam, so löst sich das zuerst ausfallende Hydroxyd unter Bildung von löslichem basischem Salz allmählich wieder auf.

Bei konz. Lösungen haben wir dabei das Auftreten einer besonderen Form beobachtet, die wir als „lamellares Aluminiumhydroxyd" bezeichnen möchten. Fällt man eine 0,5- bis 1-m. $AlCl_3$-Lösung tropfenweise unter Umschütteln mit ungefähr 1-m. Natronlauge, so resultiert eine Suspension, die stark flimmert. Unter dem Mikroskop beobachtet man sehr dünne unregelmässig umgrenzte Lamellen. Chemisch erweist sich das Produkt als Aluminiumhydroxyd. Es ist röntgenographisch amorph, zeichnet sich weiter durch seine Reaktionsträgheit aus und wird von verdünnter Salzsäure nur langsam gelöst.

Durch spezielle Versuche konnte festgestellt werden, dass sich dieses lamellare Hydroxyd durch eine Art periodische Fällung an der Grenzfläche zwischen Laugentropfen und Aluminiumchloridlösung bildet. Infolge der grossen Konzentration der reagierenden Lösungen entsteht eine dichte inaktive Form, die infolge der örtlichen Verhältnisse bei der Ausfällung lamellar ausgebildet ist. Gleichzeitig entstehende lockerere Anteile werden von der Mutterlauge gelöst.

Für die Mischfällungen war es von Bedeutung, die Bildung des lamellaren Hydroxyds zu verhindern, was in der Weise geschehen konnte, dass bei konz. Lösungen sehr rasch und unter heftigem Rühren gefällt oder dass verdünntere Lösungen verwendet wurden.

Beim Fällen von Lösungen von basischem Aluminiumchlorid entsteht zuerst ein höher basisches Salz, das sich erst sekundär zu Hydroxyd umwandelt[2]). Um diese Komplikation zu umgehen, haben wir durch rasches Fällen die Bildung von basischem Chlorid tunlichst vermieden.

---

[1]) *Treadwell* und *Zürcher*, Helv. **15**, 980 (1932).

[2]) *Treadwell* und *Zürcher*, l. c.; *H. W. Kohlschütter*, Koll. Z. **96**, 237 (1941).

Nach den Untersuchungen von *Fricke* und Mitarbeiter[1]), sowie von *V. Kohlschütter* und Mitarbeitern[2]) ist die Alterung von Aluminiumhydroxyd wesentlich rascher und die Alterungsprodukte einfacher, wenn die überstehende Lösung stärker alkalisch ist. Es entsteht dann rasch die als Bayerit bezeichnete Form des Aluminiumhydroxyds. Wir haben aus diesem Grunde stets mit einem kleinen Überschuss von Lauge gefällt, so dass der Gehalt der Lösung an überschüssiger Lauge zwischen 4×10^{-2} bis 4×10^{-3} war.

Das in dieser Weise aus reiner Aluminiumchloridlösung ausgefällte Hydroxyd war zunächst flockenlos durchscheinend suspendiert. Die Alterung machte sich dadurch bemerkbar, dass es langsam zu sedimentieren begann und dichter und undurchsichtiger wurde. Die gealterten Präparate zeigten unter dem Mikroskop aufhellende, in nicht aufhellendes Gel eingebettete Teilchen.

Die Röntgendiagramme ganz frischer Präparate wiesen nur einige diffuse Schwärzungszonen auf. Schon bei zwei Stunden gealterten Präparaten waren die intensivsten Linien von Bayerit vorhanden. Sie wurden bei weiterem Altern verhältnismässig rasch intensiver, es traten aber zudem auch verbreiterte Böhmitlinien auf. Die von uns erhaltenen Diagramme weichen etwas von den von andern Autoren für Bayerit mitgeteilten ab. *Fricke*[3]) hat schon früher auf diese Variabilität des Bayeritdiagramms hingewiesen und je nach der Linienlage zwei verschiedene Formen, die er als Bayerit a und b bezeichnet hat, unterschieden. Die von uns erhaltenen Diagramme stimmen mit keinem der von *Fricke* angegebenen genau überein. Sie zeigten aber als besonders charakteristisch die beiden innersten intensiven Reflexe, die sich zur Identifizierung von Aluminiumhydroxyd neben andern Verbindungen, weil besonders charakteristisch, sehr gut eigneten.

2. Das Verhalten der Fällungen von Calciumhydroxyd ist wesentlich einfacher. Aus einer neueren Untersuchung von *Kilde*[4]) ist die Löslichkeit und das Löslichkeitsprodukt von Calciumhydroxyd, speziell auch in Lösungen die $Na^{\cdot}$- und Cl'-Ionen enthalten, gut bekannt. Danach nimmt das Löslichkeitsprodukt bezogen auf die Ionenkonzentration bei einer Konzentration des Natriumchlorids von 0—0,12-m. von 1,8 auf $3{,}4\times10^{-5}$ zu. Daraus lässt sich abschätzen, dass beim Fällen von 0,1-m. Calciumchloridlösung mit 0,1-n. Natronlauge das Löslichkeitsprodukt beim Zufügen von ungefähr 10 % der äquivalenten Laugenmenge überschritten wird. Wir fanden aber, dass auch beim Zufügen der äquivalenten Laugenmenge bei 0,1-m.

[1]) Vgl. Zusammenfassung in Handb. der allg. Ch., Bd. IX, Hydr. und Oxydhydr. (1937).

[2]) *V. Kohlschütter, Beutler, Sprenger* und *Berlin*, Helv. **14**, 3, 305 (1931).

[3]) Z. anorg. Ch. **175**, 252 (1928); **179**, 291 (1929).

[4]) Z. anorg. Ch. **218**, 125 (1934).

Lösungen kein Niederschlag von Calciumhydroxyd entsteht, obschon hierbei das Löslichkeitsprodukt um rund das Fünffache überschritten wird. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass sich das oben angegebene Löslichkeitsprodukt auf krystallisiertes Calciumhydroxyd bezieht, frischgefälltes aber ein wesentlich kleineres besitzen dürfte.

Beim Versetzen von 0,5-m. $CaCl_2$ mit 0,1-n. NaOH, oder beim Mischen noch konzentrierterer Lösungen entstehen Fällungen. Die Niederschläge aus verdünnteren Lösungen zeigen von vornherein mikroskopisch noch auflösbare Teilchen; diejenigen aus konzentrierteren sind hochdisperse Flocken, die beim Altern etwas dichter werden, in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen[1]) aber nicht zu mikroskopisch erkennbaren Kryställchen altern.

Aus röntgenographischen Aufnahmen ist zu schliessen, dass auch das aus konzentrierteren Lösungen erhaltene ganz junge Calciumhydroxyd dem C 6-Typ entspricht und eine gut durchgebildete Struktur besitzt.

Auf Grund dieser Erfahrungen mit den reinen Hydroxyden wählten wir für unsere Versuche einerseits 1-m. Lösungen, die mit 1-n. Natronlauge gefällt wurden. Bei diesen war bei den calciumchloridreicheren Mischungen auch eine Ausfällung von Calciumhydroxyd zu erwarten, was die Möglichkeit bot zu untersuchen, wie weit evtl. festes Calciumhydroxyd mit andern ersten Fällungsprodukten noch in Reaktion treten kann. Nebstdem arbeiteten wir mit 0,1-m. Lösungen und 0,1-n. Natronlauge; bei diesen war die Bildung von festem Calciumhydroxyd von vornherein ausgeschlossen.

III. Mischfällungen aus Calcium-Aluminiumchloridlösungen.

1. Methodisches.

Als Reagenzien wurden verwendet: reinstes Aluminiumchlorid, das für die ersten Versuche aus reinstem Aluminium und gasförmigem Chlorwasserstoff selber hergestellt wurde. Für die späteren Versuche kam Aluminium chloratum puriss. *Merck* zur Anwendung und ein Calciumchlorid gleichen Reinheitsgrades. Es wurden zuerst Lösungen von etwas höherem als dem gewünschten Gehalt hergestellt, die Konzentration des Aluminium- bzw. Calciumchlorides gravimetrisch ermittelt und durch Verdünnen mit Wasser die gewünschte Konzentration genau eingestellt. Die Natronlauge wurde zuerst etwas konzentrierter als 1-n. gemacht und durch Zufügen von frisch geglühtem Calciumoxyd entcarbonatisiert. Calciumhydroxyd ist bei der erwähnten Konzentration in Natronlauge fast gar nicht mehr löslich, die sehr geringe in Lösung befindliche Menge störte bei unsern Versuchen nicht. Nach Entfernung des Carbonates wurde die Lauge eingestellt und auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Sie wurde unter Kohlendioxydabschluss aufbewahrt und in die zur Fällung benützte Bürette übergeführt.

Um einen Überblick über die Vorgänge beim Fällen von Aluminium-Calciumchloridlösungen mit Lauge und in die anschliessenden Alterungsvorgänge zu gewinnen, wurden Reihenversuche mit

[1]) *V. Kohlschütter* und *Feitknecht*, Helv. **6**, 337 (1923).

Reagensgläsern ausgeführt. Aus den oben erwähnten Gründen wurden Versuche mit 1-m. und 0,1-m. Lösungen angesetzt. Bei der einen Gruppe von Versuchen wurden 1-m. Lösungen in wechselnden Verhältnissen gemischt und zwar angefangen mit 1 Teil Calcium- und 9 Teilen Aluminiumchlorid, das Mischungsverhältnis stufenweise so verändert, dass immer 1 Teil Calcium- mehr und 1 Teil Aluminiumchlorid weniger gewählt wurde bis zu einem Verhältnis von 9 : 1. Zu 5 cm³ von diesen Mischungen wurden, unter Einleiten von Stickstoff, um Kohlendioxyd fernzuhalten und eine gute Rührung zu erreichen, 1-n. bzw. 0,1-n. NaOH zugefügt und zwar zu jedem Reagensglas so viel, dass die zugefügte Laugenmenge einem 5-proz. Überschuss entsprach, aus Gründen, die schon oben erörtert wurden.

Die Alterung der Niederschläge unter der Mutterlauge hatte unter vollkommenem Kohlendioxydausschluss zu geschehen. Dies wurde zuerst dadurch zu erreichen versucht, dass die Reagensgläser mit paraffinierten Stopfen verkorkt wurden. Später erwies es sich sehr zweckmässig, die Mutterlauge mit einem Gemisch von Paraffin-Vaselinöl zu überschichten. Aus den so nach aussen abgeschlossenen Gläsern konnte sehr leicht mit einer spitzen Pipette Bodenkörper zur mikroskopischen und eventl. röntgenographischen Untersuchung entnommen werden, ohne dass der Rest dem Luftkohlendioxyd ausgesetzt wurde.

Zur Charakterisierung der frischen und gealterten Niederschläge diente die Sedimentationshöhe, das mikroskopische Aussehen und das Röntgendiagramm.

Um die Sedimentationshöhe bequem bestimmen zu können, wurden für eine bestimmte Versuchsreihe Reagensgläser von gleichem Durchmesser gewählt. Die mit einem Masstab gemessenen Höhen des Bodenkörpers konnten dann ohne weiteres miteinander verglichen werden. Die Sedimentationshöhen der Mischfällungen wurden stets auch mit solchen der gleichen Menge von reinem Aluminiumhydroxyd verglichen.

Zur Herstellung von Röntgenaufnahmen mussten die Niederschläge zuerst isoliert, gereinigt und getrocknet werden. Dabei musste Sorge getragen werden, dass sie sich nicht zersetzten oder carbonatisierten. Die Niederschläge wurden deshalb unter Kohlendioxydausschluss unter Verwendung von Stickstoff auf eine Glasfilternutsche gehebert, dort einmal mit Wasser, dann mit einem Wasser-Alkohol-Gemisch, weiter mit reinem Alkohol und schliesslich mit reinem Aceton gewaschen. Dadurch war gewährleistet, dass eine Zersetzung nicht eintrat, wie aus später zu besprechenden Versuchen hervorgeht, dass aber andererseits die in der Mutterlauge befindlichen Salze ausgewaschen wurden. Die Entfernung des Acetons erfolgte durch einen Luftstrom, der zuerst durch ein langes Rohr mit Natronkalk strich. Die getrockneten Niederschläge wurden möglichst rasch in ein Markröhrchen eingefüllt und abgeschlossen.

2. Mischfällungen aus 1-m. Lösungen.

Beim Versetzen von Mischungen von 1-m. Lösungen von Calcium- und Aluminiumchlorid mit 1-n. Natronlauge bildeten sich voluminöse durchscheinende Niederschläge, ähnlich wie bei gleichkonzentrierter reiner Aluminiumsalzlösung; nur beim Vorherrschen der Calciumionen zeigten sie ein kreidiges weisses Aussehen.

Die Sedimentationshöhen sollen nicht im einzelnen besprochen werden. In den $Al^{\cdots}$-reichen (bis zu $Ca^{\cdot\cdot}$: $Al^{\cdots}$ = 3 : 7) und $Ca^{\cdot\cdot}$-reichen ($Ca^{\cdot\cdot}$: $Al^{\cdots}$ = 9 : 1) Mischungen waren sie kleiner als bei gleichen Mengen von reinem Aluminiumhydroxyd, bei den mittleren Mischungsverhältnissen aber etwas grösser. Beim Altern verringerte sich das Endvolumen nur wenig und bei allen Mischungsverhältnissen um ungefähr den gleichen Betrag. Bei mittleren Mischungsverhältnissen (vor allem bei $Ca^{\cdot\cdot}$: $Al^{\cdots}$ = 3 : 7 und 4 : 6) schieden sich an der Wandung der Reagensgläser im Laufe von ungefähr 10 Tagen langsam wenige Kryställchen aus.

Die mikroskopische Untersuchung der gealterten Niederschläge ergab, dass die Bodenkörper bis zu einem Verhältnis $Ca^{\cdot\cdot}$: $Al^{\cdots}$ 3 : 7 zur Hauptsache aus sehr feinteiligen Flocken bestanden, in die vereinzelte grössere Kryställchen, mehr oder weniger gut ausgebildete sechseckige Blättchen oder rosettartige Aggregationen eingebettet waren. Bei den $Al^{\cdots}$-reicheren Mischungen bestanden die Flocken aus grössern, im polarisierten Licht aufhellenden Teilchen, ohne charakteristische Krystallformen, häufig vielmehr somatoidartig aussehend. Bei einem Mischungsverhältnis $Ca^{\cdot\cdot}$: $Al^{\cdots}$ = 9 : 1 waren in Flocken von sehr feinteiligem Material kleine längliche Somatoide von Calciumhydroxyd eingebettet.

In einer Versuchsreihe wurden die Niederschläge sofort nach der Fällung isoliert und röntgenographisch untersucht. Dabei ergab sich das Folgende: Bis zu einem Mischungsverhältnis $Ca^{\cdot\cdot}$: $Al^{\cdots}$ = 2 : 8 erwiesen sich die Niederschläge als amorph, bei etwas weniger rasch isolierten mit einigen schwachen und verbreiterten Bayerit-Linien. Bei einem Mischungsverhältnis 3 : 7 traten einige schwache Linien einer neuen Verbindung hinzu.

Alle weiteren Mischungen bis zu einem Verhältnis 7 : 3 zeigten neben einer schwachen Untergrundschwärzung nur diese Linien der Doppelverbindung, allerdings etwas verbreitert. Die schwachen, sowie die Reflexe mit grossen Ablenkungswinkeln dieser Verbindung, die später in sehr gut ausgebildeter Form erhalten wurde, und die sich als ein basisches Doppelsalz erwies, fehlten (Fig. 1a). Bei noch grösseren $Ca^{\cdot\cdot}$-Mengen traten auch die Linien des Calciumhydroxyds auf.

In den $Al^{\cdots}$-reicheren gealterten Niederschlägen war neben der Doppelverbindung krystallisiertes Aluminiumhydroxyd vorhanden,

und zwar in Mengen, die der Ausgangsmischung entsprach. Dabei stimmten allerdings fast nur die beiden intensiven innersten Reflexe mit den Bayeritlinien überein, während andere nicht identifiziert werden konnten. Möglicherweise entstehen unter den gegebenen Versuchsbedingungen weitere, dem Bayerit nahestehende Formen von Aluminiumhydroxyd.

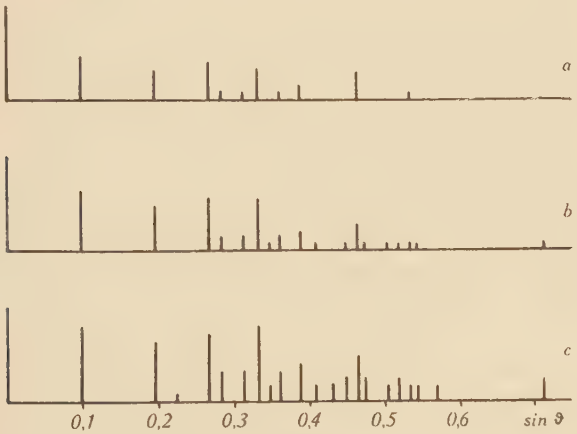

Fig. 1.

Röntgendiagramme der Calcium-Aluminiumdoppelverbindung aus Chloridlösung. a) 1-m. Lösung frisch gefällt, b) 1-m. Lösung gealtert, c) 0,1-m. Lösung.

Bei einem Gehalt der Ausgangslösungen von 50—70 Molprozent Aluminiumchlorid enthielten die gealterten Niederschläge nur die Doppelverbindung, bei $Ca^{\cdot\cdot}$-reicheren nebstdem Calciumhydroxyd. Die Röntgendiagramme lassen darauf schliessen, dass beim Altern der Doppelverbindung eine Vervollkommnung des Gitters eintritt. Ein Vergleich mit in anderer Weise hergestellten Präparaten zeigt aber, dass eine gewisse Fehlordnung bestehen bleibt (Fig. 1b).

Eine qualitative Prüfung der über den Niederschlägen stehenden Mutterlauge ergab, dass sie in den $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-reichen Mischungen bis zu einem Verhältnis $Ca^{\cdot\cdot} : Al^{\cdot\cdot\cdot} = 3 : 7$ neben wenig $Ca^{\cdot\cdot}$ merkliche Mengen $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ in Form von Aluminat enthielten. Bei den $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-ärmeren Mischungen war die Mutterlauge praktisch $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-frei, enthielt aber eine etwas grössere Menge Calciumionen.

Das Hauptergebnis dieser Versuche ist, dass beim Fällen von Mischungen von 1-m. Lösungen von Calcium- und Aluminiumchlorid mit wechselndem Gehalt mit einem geringen Überschuss von Natronlauge als Endprodukte nur Aluminiumhydroxyd, ferner eine durch ein charakteristisches Röntgendiagramm definierte Doppelverbindung und das normale Calciumhydroxyd entstehen. Als einzige instabile Zwischenverbindung tritt amorphes Aluminiumhydroxyd auf. Dieses reagiert aber bei höherem $Ca^{\cdot\cdot}$-Gehalt beim

Alkalischwerden sehr rasch weiter, so dass auch bei sofortiger Isolierung des Niederschlages im wesentlichen schon die Doppelverbindung erhalten wird.

Die qualitative Analyse dieser Doppelverbindung ergab, dass sie neben Calcium- und Aluminiumion auch geringe Mengen Chlorion enthielt, obschon sie aus stark alkalischer Lösung erhalten wurde. Sie ist also als ein basisches Doppelsalz anzusprechen.

3. Mischfällungen an 0,1-m. Lösungen.

Die Erscheinungen beim Fällen dieser verdünnteren Lösungen waren wesentlich andere. In den $Al^{\cdots}$-ärmeren Mischungen, d. h. von einem Gehalt von Aluminiumchlorid von 60 Molprozent an, löste sich bei langsamer Zugabe der Natronlauge das zuerst ausgefallene Aluminiumhydroxyd bei weiterer Zugabe fast ganz wieder auf. Kurz bevor die Lösung aber ganz klar wurde, schied sich ein feiner weisser Niederschlag aus, der sich bei weiterer Laugenzugabe rasch vermehrte und als feinkörniger Niederschlag zu Boden setzte.

Unter dem Mikroskop sahen die Niederschläge bis zu einem Verhältnis $Ca^{\cdot\cdot} : Al^{\cdots}$ = 3 : 7 sehr ähnlich aus wie bei den konz. Lösungen. Bei Mischungen mit höherem $Al^{\cdots}$-Gehalt entstanden einheitliche, krystalline Bodenkörper, sehr kleine zu sternförmigen Aggregationsformen zusammengelagerte, sehr dünne Blättchen, ganz gleich wie bei dem von *Mylius* beschriebenen und abgebildeten basischen Calcium-Aluminiumchlorid. Auch bei den Mischungen mit dem grössten Calciumchlorid-Gehalt bildete sich kein festes Calciumhydroxyd, was mit den oben mitgeteilten Verhalten verdünnter Calciumsalzlösungen zu Natronlauge durchaus übereinstimmt.

Die Röntgendiagramme der gealterten Bodenkörper aus den $Al^{\cdots}$-reichen Mischungen zeigten neben den Linien der Doppelverbindung, die allerdings z. T. geringe Verschiebungen und Intensitätsunterschiede aufwiesen, noch die beiden ersten intensiven Reflexe des Bayerits. Alle Mischungen von 60 Molprozent Aluminiumhydroxyd an ergaben nur das sehr schön ausgebildete Diagramm der Doppelverbindung (Fig. 1c).

Aus den $Al^{\cdots}$-ärmeren Lösungen bildet sich die Doppelverbindung zweifellos beim Zufügen von Hydroxylionen zu einer $Ca^{\cdot\cdot}$-haltigen Aluminatlösung. Es schien von Interesse zu untersuchen, ob die gleiche Verbindung auch beim Zufügen von Calciumchlorid zu einer genügend Alkali enthaltenden Aluminatlösung entsteht. Zu diesem Zwecke wurden die in der vorangehend beschriebenen Versuchsreihe verwendeten Mengen 0,1-m. Aluminiumchlorid mit den dort verwendeten Mengen 0,1-n. NaOH versetzt und hierauf die Calciumchloridlösung zugefügt. In den Gläsern, in denen die Menge der Natronlauge mehr als $1^1/_3$ äquivalent dem Aluminiumchlorid war, entstand eine klare Aluminatlösung. Fügte man diesen Lösungen

Calciumchlorid hinzu, so entstand nach wenigen Sekunden eine starke Trübung, und in kurzer Zeit schied sich ein feinkörniger Niederschlag aus. Unter dem Mikroskop sah er dem bei der ersten Fällungsweise erhaltenen sehr ähnlich, war aber eher noch gröber krystallin. Röntgenographisch erwies er sich als vollkommen identisch. Man erhält also bei beiden Fällungsarten die gleiche Krystallart.

4. Die potentiometrische Verfolgung des Fällungsvorganges.

Um weiteren Einblick in den Fällungsvorgang zu erhalten, haben wir die Veränderung der Hydroxylionenkonzentration bei der Zugabe von Lauge zu einer gemischten Lösung von Calcium- und Aluminiumchlorid potentiometrisch verfolgt. Die Versuche hatten einen rein orientierenden Charakter und beschränken sich auf ein bestimmtes Mischungsverhältnis. Da es sich um die Messung in einem sehr weiten p_H-Intervall bis zu sehr grossem p_H handelte, bedienten wir uns der Antimonelektrode.

Über die theoretische Grundlage der Verwendung dieser Elektrode zur Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration, sowie über die dabei gelegentlich auftretenden Unregelmässigkeiten ist in letzter Zeit ziemlich viel gearbeitet worden[1]). Bei ähnlich zusammengesetzten Systemen wie dem unsrigen haben sie *Treadwell* und *Bernasconi*[2]) vor einiger Zeit verwendet.

Wir bedienten uns der folgenden Anordnung. Die zu fällende Flüssigkeit kam in ein zylindrisches Gefäss von 5 cm Durchmesser, das mit einem fünffach durchbohrten Stopfen verschlossen wurde. Durch die mittlere Bohrung ging ein mechanisch angetriebener Rührer und in die übrigen kamen das Zuflussrohr für die Lauge, die Heberverbindung für die Kalomelelektrode und ein Rohr zum Durchleiten von Stickstoff. Die Antimonelektrode bestand aus einem 4 mm dicken Stäbchen von „Stibium puriss. *Merck*". Vor jedem Versuch wurde sie mit feinem Schmirgelpapier blank gerieben und in der Bunsenflamme anoxydiert. Während der Fällung wurde Stickstoff durchgeleitet, um Kohlendioxyd und Sauerstoff aus der Lösung fernzuhalten; der Stickstoff konnte durch die Rührerführung austreten; die Lauge in der Bürette stand unter einem kleinen Überdruck. Die Messung der Spannung erfolgte mit der *Poggendorf*'schen Schaltung und einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument.

Um die Brauchbarkeit unserer Anordnung zu prüfen, haben wir zuerst eine reine Aluminiumchloridlösung titriert. Wir verwendeten dazu eine 0,08-m. Lösung und titrierten mit 0,1-n. NaOH. Rechnet man die von uns erhaltenen Werte für die Spannung nach der von *Jörgensen*[3]) gegebenen Kurve auf p_H um und trägt die so erhaltenen p_H-Werte gegen die zugefügten Laugenmengen auf, so erhält man eine Kurve, die mit der von *Treadwell* und *Zürcher*[4]) mit der

[1]) Vgl. z. B. *Fischbeck* und *Eimer*, Z. El. Ch. **44**, 845 (1938); *Knappsberg* und *Kauko*, Z. El. Ch. **45**, 760 (1939).

[2]) Helv. **13**, 500 (1930).

[3]) *Jörgensen*, Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration (1935).

[4]) Helv. **15**, 980—95 (1932).

Wasserstoffelektrode erhaltenen übereinstimmt (vgl. Fig. 2, Kurve 1). Wir schliessen daraus, dass die Antimonelektrode für unsere Zwecke brauchbar ist.

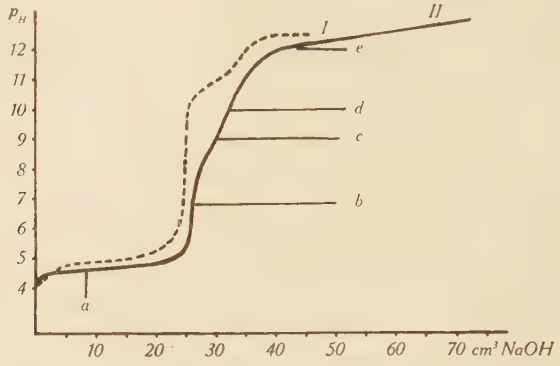

Fig. 2.

Fällungskurven; I Reine Aluminiumchloridlösung. II Aluminium-Calciumchloridlösung, a) Beginn der Fällung, b) Beginn der Wiederauflösung, c) Auflösung beendet, d) Beginn der zweiten Ausfällung, e) Ende der Fällung.

Bei der Mischfällung wurde die gleiche Menge Aluminiumchlorid mit einer äquimolekularen Menge Calciumchlorid vermischt titriert. Bis in die Nähe des Hydroxydsprunges wurde die Lauge rasch zugefügt, nachher nur in kleinen Portionen, und die Ablesungen erfolgten erst nach einigem Warten. Diese Art der Fällung bedingte, dass die Erscheinungen etwas anders waren als bei den früher beschriebenen Reagensglasversuchen, indem sich das Aluminiumhydroxyd zuerst vollständig auflöste, die Lösung kurze Zeit klar blieb, sich dann allmählich trübte, die Trübung zunächst nur langsam stärker wurde und die Hauptmenge der Doppelverbindung erst kurz vor Beendigung der Fällung ausfiel.

Auf der Fig. 2, II ist die erhaltene Fällungskurve wiedergegeben. Der Beginn der Fällungen und Wiederauflösung ist durch Buchstaben markiert. Zunächst fällt auf, dass das Aluminiumhydroxyd erst etwas später auszufallen beginnt als in der reinen Aluminiumchloridlösung. Der Hydroxydsprung erscheint ebenfalls etwas später. Er erstreckt sich aber nicht bis zu einem p_H von rund 10 wie beim reinen Aluminiumchlorid. Die Spannung beginnt vielmehr schon bei einem p_H von rund 7 langsamer anzusteigen und zugleich fängt sich der Niederschlag wieder an aufzulösen. Bei einem p_H von ungefähr 9, und schon bevor die zur Bildung des Monoaluminates benötigte Lauge zugefügt ist, ist die Lösung beendigt. Nach einem weiteren Anstieg des p_H um etwa 1 beginnt die Ausfällung der Doppelverbindung, und das p_H steigt mit zunehmender Ausscheidung ziemlich gleichmässig an, ohne dass der Endpunkt der Fällung durch

einen Wendepunkt in der Kurve angezeigt würde. Dieser fällt vielmehr zusammen mit der Verflachung der Spannungskurve. Diese Verflachung tritt früher ein als bei reinem Aluminiumchlorid und die Spannung steigt dann aber bei weiterem Laugenzusatz noch langsam an. Es ist möglich, dass dies mit einer Unregelmässigkeit der Antimonelektrode in stark alkalischen $Ca^{\cdot\cdot}$-haltigen Lösungen zusammenhängt, auf die auch aus anderen Beobachtungen geschlossen werden muss.

Aus dieser Titrationskurve folgt, dass die Vorgänge bei der Fällung einer gemischten Calcium-Aluminiumsalzlösung recht kompliziert sind. Besonders auffallend ist das frühe Inlösunggehen des Aluminiumhydroxyds und das Ausfallen des Doppelsalzes schon unterhalb des Aluminatsprunges. Die intermediäre Bildung einer Lösung ist demnach nicht darauf zurückzuführen, dass der Aluminatsprung bei kleinerem p_H liegt als der sich aus dem Löslichkeitsprodukt des $Ca(OH)_2$ ergebende Calciumhydroxydsprung, sondern vielmehr darauf, dass die Auflösung des Aluminiumhydroxyds durch die Anwesenheit des Calciumsalzes stark begünstigt wird. Dies ist aber nur möglich, wenn angenommen wird, dass sich in der Lösung irgendein Calciumaluminiumkomplex bildet. Weitere Einzelheiten darüber lassen sich aber aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial noch nicht ableiten.

5. Die chemische Zusammensetzung der Doppelverbindung.

Nach der qualitativen Analyse handelt es sich bei der Doppelverbindung um ein basisches Calcium-Aluminiumchlorid, also um ein basisches Doppelsalz. Ein Doppelchlorid von Aluminium und Calcium der Zusammensetzung 3 CaO, Al_2O_3, $CaCl_2$, 10 H_2O ist von verschiedenen Forschern hergestellt und untersucht worden[1]). Es war festzustellen, ob unsere in verschiedener Weise hergestellten Präparate unter sich und mit dieser Verbindung gleich zusammengesetzt seien.

Es wurden deshalb von unserer Herstellungsart aus 1-m. und 0,1-m. Lösungen bei all den Mischungsverhältnissen, bei denen röntgenographisch nur die Doppelverbindung nachgewiesen werden konnte, Präparate in grösseren zur Analyse ausreichenden Mengen hergestellt und nach dem Altern isoliert. Dabei war zu berücksichtigen, dass die Calcium-Aluminiumverbindungen in Wasser merklich löslich sind, und zwar inkongruent, indem sich die Salzionen stärker lösen. Die Angaben über die „Löslichkeit“[2]) des Doppelchlorids gehen beträchtlich auseinander, es ist aber daraus zu entnehmen, dass sich mehrere Zehntel Gramm davon in einem Liter lösen können.

[1]) Vgl. Zusammenstellung bei *F. E. Jones*, Symp. S. 231.

[2]) Obige Arbeit, Tab. S. 242.

Für uns war es weniger wichtig, den sich nach längerer Zeit einstellenden Endzustand zu kennen, als die Mengen der rasch in Lösung gehenden Bestandteile. Wir haben deshalb einige orientierende Auslaugeversuche mit einem Präparat aus 0,1-m. Lösung ausgeführt. Dabei wurde wie folgt vorgegangen: Der von der Mutterlauge befreite Niederschlag (ca. 1 g) wurde in einem Erlenmeyerkolben mit je 50 cm^3 kohlensäure-freiem Wasser während 15 Minuten geschüttelt und hierauf die Waschflüssigkeit durch Zentrifugieren vom Bodenkörper getrennt. Diese Operation wurde mehrere Male wiederholt. Das vierte Waschwasser war nach dem Zentrifugieren trüb, und diese Trübung war bei den späteren noch erhöht. Sie rührte höchst wahrscheinlich von feinst verteiltem Aluminiumhydroxyd her, das sich sekundär aus den Auslaugeprodukten durch Hydrolyse in der Lösung bildete. Beim 8. Waschwasser wurde der Niederschlag während 2 Tagen unter der Flüssigkeit belassen.

Die beiden ersten Waschflüssigkeiten wurden nicht analysiert, da anzunehmen war, dass sie noch Mutterlauge enthielten. In den übrigen wurde der Gehalt an Calcium-, Aluminium- und Chlorionen bestimmt. Dabei wurden die gleichen Methoden angewendet wie bei den Analysen der festen Verbindung.

Das dispers ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd wurde durch verdünnte Salpetersäure in Lösung gebracht, aus diesen Lösungen das Aluminiumion als Hydroxyd und das Calciumion als Oxalat gefällt und beide als Oxyd gewogen. Chlorionen wurden als Silberchlorid gravimetrisch ermittelt. Die Analysen wurden nach einer Halbmikromethode durchgeführt.

Das Ergebnis dieser Auslaugeversuche ist, dass nach Entfernung der Mutterlauge die Zusammensetzung des 4.—7. Waschwassers innerhalb der Fehlergrenzen gleich war. Die Menge des in 15 Minuten in Lösung gegangenen Salzes war noch etwas kleiner als bei *Jones* angegeben und näherte sich erst nach zwei Tagen diesem Wert. Das Verhältnis von $Ca^{\cdot\cdot} : Al^{\cdot\cdot\cdot} : Cl'$ war nach 15 Minuten $1 : 1 : \sim 1{,}5$, nach zwei Tagen hatte sich dieses Verhältnis stark zu Gunsten des $Ca^{\cdot\cdot}$ verschoben. Da wie nachher gezeigt wird das Verhältnis $Ca^{\cdot\cdot} : Al^{\cdot\cdot\cdot} : Cl'$ in der festen Verbindung ungefähr $2 : 1 : 0{,}65$ ist, so folgt aus den Versuchen, dass vor allem Chlor- und Aluminiumionen zunächst rascher in Lösung gehen als Calciumionen.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass sich bei diesem Auswaschen die sternförmigen Aggregationsformen in die Einzelblättchen auflösten; bei diesen selber aber war keine Veränderung festzustellen. Es darf daraus geschlossen werden, dass zunächst das die Blättchen zu den Aggregationsformen zusammenhaltende Kittmaterial in Lösung geht, und dass der weitere Angriff von der Oberfläche her erfolgt. Röntgenographisch unterschied sich das ausgelaugte Material nicht von den Ausgangspräparaten.

Da die zur Analyse verwendeten Präparate nur kurz mit wenig Wasser, nachher mit Wasser-Alkohol, Alkohol und Aceton gewaschen wurden, so ist aus den Auslaugeversuchen zu schliessen, dass keine Gefahr bestand, dass die Analysenresultate infolge Zersetzung der Doppelverbindung gefälscht wurden.

Von den zur Analyse vorgesehenen Präparaten wurden grössere Mengen in Erlenmeyerkolben angesetzt und nach dem Altern in der früher angegebenen Weise isoliert. Sie wurden im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Analysenresultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich folgendes. Die Präparate aus 1-m. Lösung einerseits, die aus 0,1-m. andererseits, sind unter sich fast gleich zusammengesetzt, unabhängig vom Mischungsverhältnis der Ausgangslösungen. Es kommt dies dadurch zustande, dass die überstehende Mutterlauge wechselnde Mengen an $Ca^{\cdot\cdot}$ enthalten kann. Bei den Präparaten aus 1-m. Lösung nimmt allerdings der $Ca^{\cdot\cdot}$-Gehalt mit steigender Menge Calciumchloridlösung etwas zu.

In der siebenten Kolonne ist das Molverhältnis der einzelnen Bestandteile bezogen auf $Al^{\cdot\cdot\cdot} = 1$ berechnet; während von andern Forschern die Molverhältnisse meistens auf $Al_2O_3 = 1$ bezogen werden. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist bei den Präparaten aus 1-m. Lösung das Verhältnis $Ca^{\cdot\cdot} : Al^{\cdot\cdot\cdot}$ annähernd 1 : 1, während nur ungefähr 0,1 Cl' auf 1 $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ kommt. Die Zusammensetzung kommt einer Verbindung nahe, die nach der ältern Bezeichnungsweise ein Dicalcium-Aluminathydrat wäre. Allerdings ist der Wassergehalt niedriger als er auch bei Trocknung bei 105° für diese Verbindung gefunden wurde. Er beträgt bei uns auf die Formel $2\,CaO, Al_2O_3$ berechnet im Durchschnitt $3\,H_2O$, während *Mylius* als kleinsten Wert für die erwähnte Verbindung $5\,H_2O$ findet. Röntgenographisch erweist sich unsere Verbindung tatsächlich nicht identisch mit dem Dicalcium-Aluminathydrat.

Der von uns gefundene Wassergehalt führt zur Annahme, dass sich die Verbindung von einem Monohydrat des Aluminiumoxyds, also AlOOH ableitet. Nimmt man an, dass ein Teil der OH' des AlOOH durch Cl' ersetzt sind, so ergibt sich die folgende idealisierte Formel für diese Präparate: $Ca(OH)_2$, $1\,AlO(OH)_xCl_y$, wobei x ungefähr 0,9 und y ungefähr 0,1 beträgt. In der letzten Kolonne sind die gefundenen Werte eingetragen, ebenso die genaueren Werte für die Menge des $Al^{\cdot\cdot\cdot}$; das letzte Präparat enthält auch noch eine geringe Menge überschüssiges Wasser. Bei der Diskussion der Konstitution werden wir auf diese Formulierung zurückkommen.

Tabelle 1.

Konz. der Lsg.	Verhältnis $Ca^{\cdot\cdot} : Al^{\cdot\cdot\cdot}$ in der Lsg.	Analysenergebnisse % CaO	% Al_2O_3	% Cl'	% H_2O aus Diff.
1-m.	1 : 1	40,0	39,7	2,66	17,6
	3 : 2	39,2	38,6	1,40	20,8
	7 : 3	41,4	35,5	1,97	21,1
0,1-m.	1 : 1	40,4	19,55	8,95	31,1
	7 : 3	41,9	19,4	9,07	29,6
	4 : 1	40,4	19,3	8,95	31,3
	9 : 1	39,5	18,85	9,11	32,5

Konz. der Lsg.	Molverhältnisse $Ca^{\cdot\cdot} : Al^{\cdot\cdot\cdot} : Cl' : H_2O$	Formel
1-m.	0,92 : 1 : 0,10 : 1,26	$Ca(OH)_2$, 1,09 $AlO(OH)_{0,9}Cl_{0,1}$
	0,97 : 1 : 0,05 : 1,53	$Ca(OH)_2$, 1,03 $AlO(OH)_{0,95}Cl_{0,05}$
	1,05 : 1 : 0,08 : 1,68	$Ca(OH)_2$, 0,95 $AlO(OH)_{0,92}Cl_{0,08}$, 0,42 H_2O
0,1-m.	1,87 : 1 : 0,65 : 4,84	2 $Ca(OH)_2$, 1,07 $Al(OH)_{2,35}Cl_{0,65}$, 2,1 H_2O
	1,97 : 1 : 0,67 : 4,34	2 $Ca(OH)_2$, 1,02 $Al(OH)_{2,33}Cl_{0,67}$, 1,5 H_2O
	1,91 : 1 : 0,67 : 4,77	2 $Ca(OH)_2$ 1,05 $Al(OH)_{2,33}Cl_{0,67}$, 2,0 H_2O
	1,90 : 1 : 0,69 : 5,04	2 $Ca(OH)_2$, 1,05 $Al(OH)_{2,31}Cl_{0,69}$, 2,3 H_2O

Die Präparate aus 0,1-m. Lösung besitzen einen wesentlich höheren Calcium- und Chlorionengehalt. Das Verhältnis $Ca^{\cdot\cdot}$ zu $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ entspricht fast demjenigen der Tetracalcium-Aluminathydrate, sowie demjenigen des basischen Doppelchlorids von Calcium und Aluminium. Der Chlorionengehalt ist aber nur etwa $^2/_3$ von demjenigen dieses Salzes. Die Idealformel für unsere Präparate lässt sich schreiben: 2 $Ca(OH)_2$, 1 $Al(OH)_xCl_y$, wobei x im Durchschnitt 2,33, y = 0,67 ist.

Es frägt sich, weshalb bei fast gleichem Röntgendiagramm die Präparate aus den verschieden konz. Lösungen diesen Unterschied in der Zusammensetzung haben. Die beiden hauptsächlichsten Gründe hierfür scheinen zu sein, erstens, dass sich die Präparate aus der 1-m. Lösung durch Umsetzung von festem Aluminiumhydroxyd mit $Ca^{\cdot\cdot}$ und OH'-Ionen bilden, und zweitens, dass nach beendeter Fällung die OH'-Konzentration rund 10mal höher ist als bei den 0,1-m. Lösungen. Dies letztere würde den geringern Chlorionengehalt ohne weiteres erklärlich machen, während der grosse Aluminiumhydroxydgehalt möglicherweise mehr mit der Bildungsweise im Zusammenhang steht.

Die zwei Reihen fast gleich zusammengesetzter Präparate sind wohl nicht als zwei verschiedene Verbindungen zu werten, die den angegebenen Idealformeln entsprechen, sie sind vielmehr zwei Glieder einer Verbindungsreihe wechselnder Zusammensetzung und das an-

nähernd ganzzahlige Verhältnis von $Ca^{\cdot\cdot}$: $Al^{\cdots}$ ist möglicherweise mehr zufällig.

IV. Konstitution der Calcium-Aluminiumhydroxysalze.

1. Die Röntgendiagramme einiger Calcium-Aluminium-hydroxyverbindungen.

Um Einblick in die Konstitution unserer Doppelverbindung zu erhalten, sind wir ähnlich vorgegangen wie seinerzeit bei einfachen Hydroxysalzen[1]). Wir haben zunächst das Röntgendiagramm unserer Verbindung mit solchen ähnlicher Verbindungen, vor allem auch mit den Calcium-Aluminathydraten und mit andern basischen Calcium-Aluminiumdoppelsalzen verglichen.

Dazu entnahmen wir die Daten der Literatur, soweit sie uns zugänglich war. Von einigen dieser Verbindungen stellte uns Herr *Brandenberger* Originalfilme zum Vergleich in dankenswerter Weise zur Verfügung. Verschiedene der Verbindungen stellten wir nach den Vorschriften von *Mylius*[2]) her. Ferner fällten wir auch einige weitere gemischte Lösungen von Calcium- und Aluminiumsalzen, nämlich die Sulfate, Nitrate und Acetate. Eine Auswahl von Diagrammen verschiedener Verbindungen sind in der Fig. 3 zusammengestellt.

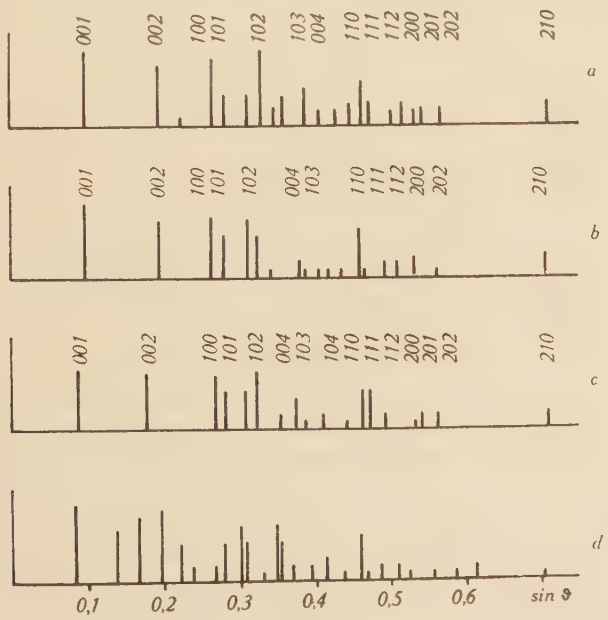

Fig. 3.

Röntgendiagramme von: a) Calcium-Aluminiumhydroxychlorid, b) Tetracalciumaluminathydrat, c) Calcium-Aluminiumhydroxynitrat, d) Calcium-Aluminiumhydroxysulfat.

[1]) Vgl. z. B. *Feitknecht*, Helv. **20**, 177 (1937).
[2]) Act. Acad. Aboe., Math. et Phys., **7**, 3 (1933).

Das Diagramm a (vgl. Fig. Ic) erwies sich als identisch mit demjenigen, das *Brandenberger* von einem Präparat des basischen Doppelchlorids erhalten hatte. b ist das Diagramm eines nach den Vorschriften von *Mylius* hergestellten Tetracalciumaluminates; es stimmt überein mit dem Diagramm, dass *Assarson* von dieser Verbindung mitgeteilt hat. Nach den vom gleichen Autor angegebenen Daten und der Zusammenstellung der Diagramme zeigt es auch grosse Ähnlichkeit mit den übrigen Tetracalcium-Aluminathydraten. Vor allem sind es die innersten, sowie mehrere weitere intensive Reflexe, die zusammenfallen. Das basische Doppelsalz zeigt nun gerade auch bei diesen Reflexen Übereinstimmung.

Die von *Assarson* mitgeteilten Diagramme für das Tri- und Dicalcium-Aluminathydrat zeigen grössere Abweichungen. Wir haben nach den Vorschriften von *Mylius* ein Präparat der Di-Verbindung erhalten, das ein Diagramm von grosser Ähnlichkeit mit den Tetracalcium-Aluminathydraten gab und in Übereinstimmung war mit einer von *Brandenberger* erhaltenen Aufnahme. Wir sehen davon ab, die Diagramme dieser calciumärmeren Aluminate für unsere Überlegungen heranzuziehen.

Wir haben ferner Diagramme von Präparaten aufgenommen, die aus Acetat-, Nitrat- und Sulfatlösung erhalten wurden. Dabei wurde so vorgegangen, dass das Aluminiumsalz, und zwar eine 0,1-m. Lösung, mit 0,1-n. Natronlauge gefällt und das Aluminiumhydroxyd in überschüssiger Lauge wieder gelöst wurde. Zu dieser Lösung wurde eine 0,1-m. Lösung des Calciumsalzes, beim Sulfat eine gesättigte Lösung von Gips zugefügt, und zwar nur so viel, dass die überstehende Lösung noch 5% Überschuss an Natronlauge enthielt. In allen drei Fällen schied sich sofort ein Niederschlag aus, der sich rasch krystallin zu Boden setzte. Unter dem Mikroskop bestand er in allen drei Fällen aus sternförmigen Aggregationsformen von sehr dünnen Blättchen.

Das aus Acetatlösung erhaltene Präparat enthielt nur Spuren von Acetationen und darf wohl als ein Doppelhydroxyd angesprochen werden. Es ergab ein Röntgendiagramm, das identisch war mit demjenigen des Tetracalciumaluminates nach *Mylius* (Fig. 3b).

Das Präparat aus den Nitratlösungen enthielt geringe Mengen von Nitrationen. Sein Röntgendiagramm erwies sich als identisch mit demjenigen, das *Brandenberger* von einem basischen Doppelnitrat erhalten hatte. Wie aus der Fig. 2c ersichtlich, zeigt es grosse Ähnlichkeit zum Chlorid, nur sind entsprechende Linien z. T. etwas verschoben. Vor allem haben die beiden ersten Reflexe einen kleineren Ablenkungswinkel.

Das Diagramm aus Sulfatlösung zeigte grosse Ähnlichkeit mit demjenigen des basischen Doppelsulfats $3\,CaO,\ Al_2O_3,\ CaSO_4,\ 12\,H_2O$

und unterschied sich sehr stark von demjenigen des sog. Ettringits $3\,CaO, Al_2O_3, 3\,CaSO_4, 31\,H_2O$, von welchem wir nach den Angaben von *Mylius* ebenfalls ein Präparat herstellten.

Zwischen den Diagrammen des sulfatärmeren basischen Doppelsulfats und des basischen Doppelchlorids besteht nur eine geringe Ähnlichkeit (vgl. Fig. 3d). Immerhin zeigt das erstere ebenfalls zwei intensive Reflexe mit kleinem Ablenkungswinkel, die als 001 und 002 gedeutet werden können und auf ein Schichtengitter mit grossem Schichtenabstand schliessen lassen.

Berechnet man für die verschiedenen Verbindungen, deren Diagramme in der Fig. 3 wiedergegeben sind, aus den innersten als 001 und 002 zu indizierenden Reflexen (vgl. Fig. 3) die Schichtenabstände, so findet man die in der zweiten Kolonne der Tabelle 2 zusammengestellten, als c′ bezeichneten Werte.

Tabelle 2.

Präparat	c′ (Å)	a′ (Å)
Tetra-Ca-aluminat nach *Mylius* / Doppelhydroxyd aus Acetatlösg.	7,9	3,36
bas. Doppelchlorid	7,8	3,33
bas. Doppelnitrat	8,8	3,33
bas. Doppelsulfat	9,5	

Wie man sieht, erhält man für das Calciumtetraaluminat und für das Doppelchlorid annähernd die gleichen Werte, während sie beim Nitrat und Sulfat um 1 bzw. 1,7 Å grösser sind. Dieses Ergebnis ist aber mit dem Strukturvorschlag von *Brandenberger*, nach dem Schichten von Calciumhydroxyd, Aluminiumhydroxyd und Calciumsalz miteinander abwechseln, nicht in Übereinstimmung zu bringen. Die gefundenen Abstände sind aber fast genau gleich gross wie sie bei Doppelhydroxyden, basischen Salzen zweiwertiger Metalle mit Doppelschichtengitter und basischen Salzen mit zwei- und dreiwertigem Kobalt gefunden wurden[1]). Für letztere ergab sich, dass Schichten von Hydroxyd mit zweiwertigem Kobalt unterteilt sind von solchen aus basischem Salz mit dreiwertigem Kobalt. Es ist naheliegend, auch für die basischen Doppelsalze von Calcium und Aluminium einen ähnlichen Bau anzunehmen, also anzunehmen, dass zwischen Schichten von Calciumhydroxyd solche von basischem Aluminiumsalz eingelagert sind.

Die grosse Analogie der Röntgendiagramme mit denjenigen der Doppelhydroxyde, besonders der Tetracalcium-Aluminathydrate, wird so leicht verständlich, da einfach ein Teil der Hydroxylionen der Aluminiumhydroxydschicht durch andere Anionen ersetzt ist. Die

[1]) Vgl. die Zusammenstellung Koll. Z. **92**, 257 (1940).

grösseren Nitrat- und Sulfationen bedingen einen grösseren Schichtenabstand wie bei einfachen basischen Salzen.

Ähnlich wie bei den einfachen basischen Salzen haben wir weiter eine teilweise Indizierung der Röntgendiagramme mit Hilfe der *Hull*'schen Kurven für das hexagonale System versucht. Die für die kleinst mögliche Zelle erhaltenen Indices sind für das Doppelhydroxyd, das basische Doppelchlorid und Nitrat in der Fig. 3 angegeben. Beim grossen Linienreichtum des basischen Sulfates haben wir hier von einem Versuch, die Linien zuzuordnen, abgesehen. Wie aus der Fig. 3 ersichtlich ist, lassen sich beim Chlorid und vor allem beim Nitrat alle intensiveren Linien in dieser einfachen Weise indizieren, beim Doppelhydroxyd ist so eine der intensiveren nicht zuzuordnen. Bemerkenswert ist, dass die Prismenreflexe besonders intensiv auftreten, und deshalb auch noch bei grösseren Ablenkungswinkeln zu beobachten sind. Es darf daraus geschlossen werden, dass die Verbindungen ein verhältnismässig einfaches Grundgerüst mit hexagonaler Symmetrie besitzen, von dem die Hauptzahl der Reflexe der *Debye-Scherrer*-Diagramme herrührt. Die kleinste Raumeinheit dieses Gerüstes wollen wir wie früher als „Zellteilstück“[1]) bezeichnen.

Berechnet man aus den Reflexen h k o den Gitterabstand a des Zellteilstückes, so erhält man die in der dritten Kolonne der Tabelle 2 mitgeteilten Werte. Für die beiden basischen Doppelsalze ist er gleich, für das Doppelhydroxyd ganz wenig grösser. Bei den früher untersuchten basischen Salzen und Hydroxyden entspricht dieser Wert dem Abstand der Metallionen in den Hauptschichten, er ist im allgemeinen einige Hundertstel Å kleiner als das a bei den reinen Hydroxyden vom C 6-Typ. Vergleichen wir deshalb diesen Wert mit dem a des Calciumhydroxyds, der zu 3,58 Å angegeben wird, so ergibt sich, dass das a′ der Doppelverbindungen um 0,22—0,25 Å, also beträchtlich kleiner ist. Aus den Werten für a′ und c′ erhält man für das Volumen des „Zellteilstückes“ einen Wert von 74,8 Å^3.

Durch Bestimmung der Dichte wurde das Volumen eines Formelgewichtes ermittelt, um es mit dem Volumen des Zellteilstückes zu vergleichen. Die Ermittlung der Dichte erfolgte an dem ersten des aus 0,1-m. Lösung stammenden Präparats der Tabelle 1 der Zusammensetzung 2 $Ca(OH)_2$, 1,07 $Al(OH)_{2,35}Cl_{0,65}$, 2 H_2O. Das Präparat wurde vorher über P_2O_5 im Vakuum bei 90° getrocknet, wobei es nach den Erfahrungen von *Mylius* das Hydratwasser verliert. Die in Xylol ermittelte Dichte ergab einen Wert von **1,87.** Daraus ergibt sich für ein Formelgewicht der oben angeführten Zusammensetzung ohne Wasser ein Volumen von 214 Å^3. Dies ist 2,86, also rund 3mal so gross wie das Volumen des Zellteilstückes. Da ein

[1]) *Feitknecht*, Helv. **20**, 177 (1937).

Formelgewicht = 2 $Ca^{\cdot\cdot}$ und 1 $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ enthält, so entfallen auf 1 Zellteilstück $^2/_3$ $Ca^{\cdot\cdot}$ und $^1/_3$ $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. Dies schliesst aus, dass wie bei den früher untersuchten basischen Salzen im Gitter eine Calciumhydroxydschicht von genau dem gleichen Bau vorliegt wie beim reinen Hydroxyd. Es führt vielmehr zu der Annahme, dass jedes dritte $Ca^{\cdot\cdot}$ fehlt; die oben erwähnte starke Kontraktion der Schichten würde durch diese Annahme verständlich. Ebenso wird dadurch plausibel, weshalb der Abstand der Hauptschichten eher kleiner ist als bei den früher untersuchten basischen Salzen, obschon er im Calciumhydroxyd um 0,15—0,3 Å grösser ist als bei den übrigen Metallhydroxyden mit C 6-Struktur.

Die annähernde Konstanz des Abstandes a′ beim Doppelhydroxyd und den basischen Doppelsalzen spricht weiter für die Anordnung der Säurereste in den Zwischenschichten und ihre Bindung an Aluminiumion. Dagegen ist eine Unterbringung in der Calciumhydroxydschicht, wie das *Bessey*[1]) vorschlägt, mit diesem Befund nicht gut vereinbar. Weitere Angaben über die Anordnung des basischen Aluminiumsalzes bzw. des Hydroxyds in den Zwischenschichten lassen sich nicht machen.

Da die Tetracalcium-Aluminathydrate den basischen Salzen strukturell so nahe stehen, ist es von Interesse, die von *Tilley* und *Megaw* vorgeschlagene Struktur des Hydrocalumits, dem man die Formel 2 $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$, 2,5 H_2O geben kann, mit unseren Daten zu vergleichen. Wie schon erwähnt, lässt sich diese Struktur kurz wie folgt beschreiben: Schichten von Calciumhydroxyd von ähnlichem Bau wie beim Hydroxyd vom C 6-Typ, mit dem Unterschied, dass jedes dritte Calciumion durch eine Molekel Wasser ersetzt ist, sind unterteilt von Schichten von Aluminiumhydroxyd mit den restlichen Molekeln Wasser. Die beiden Schichten sind noch in der Weise miteinander verzahnt, dass $^1/_3$ der Hydroxylionen der Calciumhydroxydschicht durch Ladungen der Aluminiumhydroxydschicht abgesättigt werden. Der Abstand der Schichten der Calciumionen beträgt **7,8 A**, ist also genau gleich gross wie beim basischen Chlorid und fast gleich wie beim Tetracalciumaluminat nach *Mylius*. Für den Abstand a′ der Calciumionen in den Schichten ergibt sich aus den Angaben von *Tilley* und *Megaw* ein Wert von 3,20 Å, was unserem Wert von 3,33 sehr nahe kommt.

Unsere Überlegungen über den Bau der Calciumhydroxydschichten führen zum gleichen Schluss, nämlich dass jede dritte Calciumhydroxydmolekel fehlt. Beim Hydrat ist möglicherweise, wie das *Tilley* und *Megaw* vorschlagen, das fehlende Calciumhydroxyd durch Wasser ersetzt.

[1]) l. c.

Die Variabilität der Zusammensetzung, die für das Hydroxyddoppelchlorid festgestellt wurde, wahrscheinlich aber auch bei den anderen basischen Doppelsalzen des Aluminiums und Calciums auftritt, steht mit dieser Konstitution in engem Zusammenhang. Die eine Grenzzusammensetzung entspricht der Formel $2\,Ca(OH)_2$, $1\,Al(OH)_2Cl$, $2\,H_2O$. Erhöht man das p_H der Lösung, in der sich das Doppelsalz bildet, so wird ein weiterer Teil der Cl′ durch OH′-Ionen ersetzt. Wie weit dies unter Erhaltung der Krystallart und ohne Wechsel des Verhältnisses von $Ca^{\cdot\cdot} : Al^{\cdot\cdot\cdot}$ möglich ist, ist noch nicht festgestellt; es scheint aber kein lückenloser Übergang bis zum reinen Doppelhydroxyd zu existieren.

Nicht so leicht verständlich ist die Feststellung, dass bei der gleichen Krystallart auch das Verhältnis von $Ca^{\cdot\cdot}$ zu $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ verschieden sein kann. Wir haben zuerst daran gedacht, dass der hohe $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Gehalt dieser Präparate evtl. von mechanisch beigemischtem amorphem Aluminiumhydroxyd herrühren könnte. Unter den stark alkalischen Lösungen müsste sich dieses aber in irgendeine krystallisierte Form umwandeln, was bei den zur Analyse herangezogenen Präparaten nicht beobachtet wurde. Es scheint demnach das gesamte Aluminiumhydroxyd im Gitter eingebaut zu sein. Der hohe $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Gehalt dieser Präparate scheint mit dem geringen Wassergehalt im Zusammenhang zu stehen, indem das Wasser im Gitter durch AlOOH ersetzt ist. Unter der Annahme einer statistischen Anordnung des Wassers scheint dies durchaus möglich.

Nach dem Gesagten sind Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze mit ähnlicher Doppelschichtenstruktur nur bei zweiwertigen Metallen zu erwarten, deren Hydroxyde auch im C 6-Typ krystallisieren. Zur Prüfung dieser Voraussage wurden zunächst einige Fällungen mit gemischten Lösungen von Aluminiumchlorid mit Strontium- einerseits und Bariumchlorid andererseits hergestellt. Man erhält auch in diesen Fällen bei Verwendung 0,1-m. Lösungen fein krystalline Niederschläge, die bei Anwendung von einem Überschuss von 5% Natronlauge praktisch frei von Chlorionen sind. Man erhält also im Unterschied zu den Calciumsalzlösungen Doppelhydroxyde und nicht basische Salze.

Die so erhaltenen Strontium- und Barium-Aluminiumdoppelhydroxyde sind miteinander isomorph, die Röntgendiagramme sind bis auf einen geringen Unterschied im Ablenkungswinkel entsprechender Reflexe vollständig gleich, aber vollständig verschieden von den Diagrammen des Calcium-Aluminiumhydroxychlorids oder der Calcium-Aluminiumdoppelhydroxyde. Aus den Diagrammen ist zu schliessen, dass kein Doppelschichtengitter vorliegt, dass diese Doppelhydroxyde vielmehr nach einem andern Prinzip gebaut sind. Möglich erschien eine Isomorphie mit dem kubischen

Tricalciumaluminathydrat, zumal eine gleich gebaute Strontiumverbindung schon bekannt ist. Die Röntgendiagramme weisen aber beträchtliche Unterschiede auf, so dass hier weitere, anders gebaute Doppelhydroxyde vorzuliegen scheinen.

Dagegen ist aus den Angaben von *Malquori* und *Cirilli*[1]) zu schliessen, dass die Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze von Calcium und dreiwertigem Eisen weitgehend mit den entsprechenden Calciumaluminiumverbindungen isomorph sind.

Ersetzt man ferner in den gemischten Lösungen das Calcium- durch Magnesiumsalz, so entsteht beim Fällen mit Natronlauge tatsächlich ein Doppelhydroxyd mit Doppelschichtengitter. Gleiches gilt für andere Metallsalze, deren Hydroxyde im C 6-Typ krystallisieren. Über diese Doppelverbindungen wird in der folgenden Arbeit kurz berichtet.

V. Zusammenfassung.

1. Es werden die Fällungen untersucht, die entstehen, wenn gemischte Lösungen von 1-m. bzw. 0,1-m. Aluminium- und Calciumchlorid wechselnder Menge mit einem geringen Überschuss an Natronlauge gefällt werden. Bei mittleren Mischungsverhältnissen entsteht bei beiden Konzentrationen eine Doppelverbindung, die das gleiche Röntgendiagramm gibt wie das bekannte basische Calcium-Aluminiumdoppelchlorid. Von den vielen bekannten Calcium-Aluminathydraten konnte auf diese Weise keines erhalten werden.

2. Die potentiometrische Verfolgung einer Fällung einer 0,1-m. Mischlösung zeigte, dass sich das Aluminiumhydroxyd schon bei einem p_H von 7 wieder aufzulösen beginnt und vollständig gelöst ist, bevor die von reinem Hydroxyd benötigte Laugenmenge zugefügt ist. Die Doppelverbindung beginnt sich auszuscheiden, bevor bei reinem Hydroxyd Lösung eintritt. Es lässt dieses Verhalten auf die Bildung komplexer löslicher Aluminium-Calciumverbindungen schliessen.

3. Präparate aus 1-m. und 0,1-m. Lösung zeigten eine verschiedene Zusammensetzung; im ersten Falle entspricht sie annähernd der Formel 1 $Ca(OH)_2$, 1 $AlO(OH)_{0,9}Cl_{0,1}$, im zweiten Falle 2 $Ca(OH)_2$, 1 $Al(OH)_{2,3}Cl_{0,7}$, 2 H_2O.

4. Durch Fällen von gemischten Lösungen anderer Calcium- und Aluminiumsalze mit Lauge lassen sich Präparate gewinnen, die ebenfalls gleiche Röntgendiagramme geben wie die bekannten reinen Doppelhydroxysalze.

5. Auf einem früher bei einfachen Hydroxysalzen eingeschlagenen Weg wird aus den Pulverdiagrammen auf die Konstitution dieser Calcium-Aluminiumhydroxysalze geschlossen. Es ergibt sich,

[1]) Ric. sci. Progr. tec. econ. naz. **11**, 316 und 434 (1940).

dass Schichten von Calciumhydroxyd, bei denen jedes dritte Calciumion fehlt, unterteilt sind von Schichten von basischem Aluminiumsalz. Die beim Hydroxychlorid festgestellte Variabilität der Zusammensetzung wird darauf zurückgeführt, dass ein Teil der Säureionen durch Hydroxylionen und das Wasser durch Aluminiumhydroxyd ersetzbar ist. Dieser Versuch zur Deutung der Konstitution der Calcium-Aluminiumsalze steht in Übereinstimmung mit einem Strukturvorschlag von *Tilley* und *Megaw* für das natürlich vorkommende Tetracalcium-Aluminathydrat Hydrocalumit.

Curriculum vitae.

Ich wurde am 10. Juli 1909 in Thörigen (Kt. Bern) geboren, besuchte dort vier Jahre die Primarschule, anschließend drei Jahre die Sekundarschule in Herzogenbuchsee und beendete meine Schulzeit am Gymnasium in Burgdorf.

Im Jahre 1926 trat ich eine Drogistenlehre in der Firma E. Spieß in Basel an und schloß 1929 die Lehrzeit mit einem Examen an der Drogistenschule in Neuenburg ab.

Anschließend bereitete ich mich am Institut Minerva in Basel auf das Studium vor und absolvierte die Zulassungsprüfung an die Universität Bern, wo ich im Herbst 1931 mein Chemiestudium begann. Mit Ausnahme eines Semesters, das ich an der Universität Heidelberg verbrachte, war ich während des ganzen Studiums an der Universität Bern immatrikuliert, wo ich seit Sommer 1938 am Chemischen Institut Assistent bin.